

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10284016 A**

(43) Date of publication of application: **23 . 10 . 98**

(51) Int. Cl

H01M 2/02
C22C 21/06
H01M 10/02
H01M 10/38
H01M 10/40

(21) Application number: **09083703**

(22) Date of filing: **02 . 04 . 97**

(71) Applicant: **FURUKAWA ELECTRIC CO
LTD:THE**

(72) Inventor: **NISHIMURA TAKESHI
OGURA KENICHI**

(54) **ALUMINUM ALLOY SHEATH-CAN FOR SEALED
SQUARE SECONDARY BATTERY AND LITHIUM
SECONDARY BATTERY USING IT**

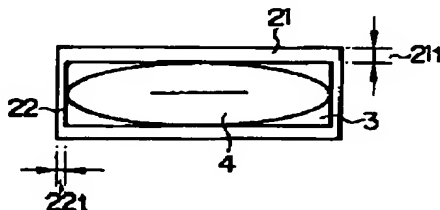
more.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light-weight sheath-can capable of efficiently preventing the deformation such as bulging of the sheath-can without increasing the outer dimension of a battery and enhance battery characteristics by forming with an Al alloy and increasing the thickness in the straight part of the major axis than that in the strength part of the minor axis.

SOLUTION: A sheath-can of a square battery is molded with an Al alloy, the thickness 21t in the straight part of the major axis 21 is more increased than the thickness 22t in the minor axis 22. By having this shape and molding with the Al alloy, in a secondary battery, the material saving of the can is maximized, weight is lightened, and a battery having a high weight-energy efficiency can be obtained. The top of the can is finally sealed with a sealing body or by a means of laser welding. The thickness 22t in the straight part of the minor axis 22 to be the thinnest part, is needed to be at least 0.1 mm which is the minimum thickness for welding, and since the minimum thickness for press molding is 0.2 mm, the thickness 22t is made 0.2 mm or



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-284016

(43) 公開日 平成10年(1998)10月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 M 2/02		H 0 1 M 2/02 A
C 2 2 C 21/06		C 2 2 C 21/06
H 0 1 M 10/02		H 0 1 M 10/02
10/38		10/38
10/40		10/40 Z
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-83703

(22) 出願日 平成9年(1997)4月2日

(71) 出願人 000005290

古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 西村 健

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

(72) 発明者 小倉 健一

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式会社内

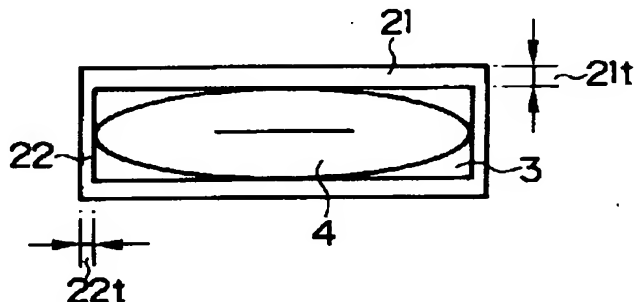
(74) 代理人 弁理士 河野 茂夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 A1合金製密閉角型二次電池用外装缶及びこれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 密閉角型リチウム二次電池用外装缶において、軽量で、ふくれ等の変形を防止して、電池特性の向上を可能とする電池外装缶の形状及びこれに使用するA1合金材を見出すこと。

【解決手段】 非真円型渦巻電極体を収納する密閉角型リチウム二次電池用外装缶において、外装缶がA1合金材からなり、長径部の直線部分の厚みを短径部の直線部分の厚みより厚くしたことを特徴とするA1合金製密閉角型電池用外装缶及びこれを用いたリチウム二次電池である。この外装缶には、3003系若しくは7000系のA1合金材が、成形性、ふくれ等の変形防止の点で適している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非真円型渦巻電極体を収納する密閉角型二次電池の外装缶において、外装缶がAl合金材からなり、長径部の直線部分の厚みを短径部の直線部分の厚みより厚くしたことを特徴とするAl合金製密閉角型二次電池用外装缶。

【請求項2】 前記電池用外装缶の短径部の直線部分の厚みを0.2mm以上としたことを特徴とする請求項1に記載のAl合金製密閉角型二次電池用外装缶。

【請求項3】 前記電池用外装缶を、Mn0.3～1.5wt%を含有し、Cu0.5wt%以下およびMg1.3wt%以下の内1種または2種を含有し、残部がAlと不可避免の不純物とからなるAl合金材で成形したことを特徴とする請求項1、2に記載のAl合金製密閉角型二次電池用外装缶。

【請求項4】 前記電池用外装缶を、Mn0.3～1.5wt%を含有し、Cu0.5wt%以下およびMg1.3wt%以下の内1種または2種を含有し、更にCr0.35wt%以下、Zr0.12wt%以下、Ti0.1wt%以下の内1種または2種以上を含有し、残部がAlと不可避免の不純物とからなるAl合金材で成形したことを特徴とする請求項1、2に記載のAl合金製密閉角型二次電池用外装缶。

【請求項5】 前記電池用外装缶を、Mg0.2～2.0wt%、Zn0.8～5.0wt%、Cu0.02～0.5wt%を含有し、残部がAlと不可避免の不純物とからなるAl合金材で成形したことを特徴とする請求項1、2に記載のAl合金製密閉角型二次電池用外装缶。

【請求項6】 前記電池用外装缶を、Mg0.2～2.0wt%、Zn0.8～5.0wt%、Cu0.02～0.5wt%を含有し、Mn0.7wt%以下、Cr0.3wt%以下、Ti0.2wt%以下、Zr0.25wt%以下の内1種または2種以上を含有し、残部がAlと不可避免の不純物とからなるAl合金材で成形したことを特徴とする請求項1、2に記載のAl合金製密閉角型二次電池用外装缶。

【請求項7】 前記請求項1～6のいずれかに記載の外装缶を用いたリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Al合金製密閉角型二次電池用外装缶とこれを用いたリチウム二次電池に関するもので、特に電池外装缶に非真円形渦巻電極体を収納している密閉角型二次電池の外装缶を特定の形状とし、Al合金材料で成形することによって、軽量で、ふくれ等の変形を防止して、電池特性の向上を可能とする電池用外装缶及びこの外装缶を用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ノートブック型パソコンに代表さ

れるOA機器や携帯電話に代表される通信機器などの携帯機器が急速に普及し、その電源となるニッケル水素二次電池やリチウム二次電池には、急速充電や長寿命化が要求されるとともに、小型化、軽量化が重要視されるようになった。また、携帯機器の電源に利用される二次電池は、実装効率の高い角型電池の比率が高まっている。

【0003】角型電池の外装缶の形状は、図2（断面図）に示すごとく、従来、長径部1の肉厚1t、短径部2の肉厚2tは、いずれも同一肉厚のものが一般的である。なお、図2において、3はコーナー部内側、4は渦巻電極体である。また、図2は、外装缶の断面形状を示すものであるが、外装缶全体の形状は、この断面を有し、底面に底があり、上面は開放されている（図1、図3も同様）。

【0004】これらの外装缶の材料は、従来、ニッケルメッキした鋼やステンレス鋼が一般的であるが、近年Al合金材料も検討され、特開昭52-154035号には、一次電池の容器に、合金No.3003（Al-1.0～1.5wt%Mn-0.05～0.20t%Cu合金）が開示されている。電池の軽量化の点では、Al合金材料が好ましいが、上記3003より更に強度があり、角型電池の外装缶への成形性に優れたAl合金材料は、まだ検討されていない。

【0005】角型電池の外装缶は、材料の強度が不十分であると、充電放電を繰返すことによる電極の膨潤や電池内圧の上昇により、外装缶に膨れ等の変形が生じるという問題がある。そのため、外装缶を補強する技術として、特開昭62-93854号には、外装缶の一部に肉厚部を設ける方法が開示されている。しかしながら、外装缶の一部に肉厚部を設けることにより外装缶の変形を抑制することはできるが、電池としての外形が大きくなり、単位体積当たりの電池容量が小さくなり、携帯機器への実装効率が低下する。

【0006】また、図3（断面図）に示すごとく、特開平7-326331号は、上記の欠点を解決するために開発されたもので、外装缶の外形を大きくすることなく外装缶の強度を補強するために、外装缶の各コーナー部内側3の厚みを外装缶の直線部分の厚みより厚くしている（図においてコーナー部内側の肉盛部3T）。しかしながら、外装缶のコーナー部における外装缶と非真円形渦巻電極4との隙間に生じる空間が減少してしまい、電解液が収納される容積が小さくなってしまいう問題がある。

【0007】なお、リチウム二次電池の電解液には、非水電解液が用いられ、この非水電解液としては、リチウム塩を有機溶媒に溶解したものである。また、リチウム塩としては、主にLiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃等が使用され、有機溶媒としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジエトキシ

エタン、2-メチルーテトラヒドロフラン、各種グライム類等を単独若しくは2種類以上混合したものが用いられる。リチウム二次電池の電解液は、上記のものが用いられるため、外装缶の材料としてのA1合金材料は、耐蝕性の点で、特に問題ない。

【0008】以上のことから、密閉角型リチウム二次電池の外装缶は、①軽量であること、②外径を大きくすることなく、又出来るだけ薄肉で内径（内容積）を小さくすることなく、膨れ等の変形を防止できる高強度の容器であること、③角型の形状に成形できること、④耐蝕性の点で問題ないこと等が必要である。

【0009】電解液は、本来、電池反応に必要且つ十分な量が正極と負極およびセパレータで構成される非真円形渦巻電極体の内部に存在していれば十分であるが、電池製造時において、短時間の内に電解液が電極体の隅々に浸透するわけではない。通常、電解液は外装缶に電極体を収納した後に、減圧法や遠心法などの方法で注液されるが、注液直後には一部の電解液が電極体に浸透されずに電極体と外装缶との隙間に入り、後の工程で行われるエージングや初期活性化の段階を経て電極体の隅々に浸透する。従って、外装缶と非真円形渦巻電極体との隙間に生じる空隙は、電解液を一時的に滞留させる空間として確保しておく必要がある。

【0010】前述の従来技術のように、外装缶コーナ一部内側を厚くすると、電解液が瞬時に収納される空間が不足し、それによる悪影響を補うための新たな工程を追加したり、電解液の注液工程のない、全く異なる電池製法で製造する必要がある。例えば、電極体への電解液の浸透を十分に行うための超音波や真空などの新たな工程を追加する必要があるなど、いずれにしても量産性や経済性を阻害するなどの問題がある。また、外装缶コーナ一部内側が、長径部の直線部より厚く、且つ、長径部の直線部分が電池内圧の上昇に伴う膨れに十分耐えうる剛性を有していない場合、長径部の直線部分の膨れによって、短径部の直線部分には凹みが生じる可能性もある。

【0011】角型電池の外装缶が膨れると、機器内部のプリント基板や端子部などに異常な圧力が加わったり、変形を生じさせる恐れがあり、機器の信頼性を損なう原因となる。また、リチウム二次電池は、充電、放電を繰り返すことにより、リチウムイオンをインターカレートしたカーボン負極が膨潤する。外装缶の強度が十分でないと、電極体が膨潤したり、電池の内圧が上昇したりすると、外装缶に膨れ等の変形が生じる。外装缶に変形が生じると、電極体との接触抵抗が大きくなったり、膨潤した電極体内部における活物質と集電体（芯体）との接触抵抗が大きくなるなどにより、内部抵抗の増大を招く。電池の内部抵抗が大きくなると、内部抵抗による電圧降下により、放電電圧が低下し、電池から取り出せるエネルギーの低下を招いてしまう。更に、外装缶が膨れると不可逆に電極体が膨潤し、活物質の利用率が低下し

て、サイクル寿命特性に悪影響を及ぼすことになる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、軽量で、電池の外形を大きくすることなく、しかも電解液を一時的に滞留させる空間を確保した状態で、外装缶のふくれ等の変形を効果的に防止できる外装缶形状を見出すことである。また、本発明の他の課題は、このような角型外装缶に成形できる高強度で成形性に優れたA1合金材料を見出すことである。更に、本発明の他の課題は、前記外装缶をリチウム二次電池に用いた場合に、電池特性の向上を可能とするリチウム二次電池を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記の課題を解決するための請求項1の発明は、非真円形渦巻電極体を収納する密閉角型二次電池の外装缶において、外装缶がA1合金材からなり、長径部の直線部分の厚みを短径部の直線部分の厚みより厚くしたことを特徴とするA1合金製密閉角型二次電池用外装缶であり、

20 【0014】請求項2の発明は、前記電池用外装缶の短径部の直線部分の厚みを0.2mm以上としたことを特徴とする請求項1に記載のA1合金製密閉角型二次電池用外装缶である。

【0015】また、請求項3の発明は、前記電池用外装缶を、Mn0.3~1.5wt%を含有し、Cu0.5wt%以下およびMg1.3wt%以下の内1種または2種を含有し、残部がA1と不可避免の不純物とからなるA1合金材で成形したことを特徴とする請求項1、2に記載のA1合金製密閉角型二次電池用外装缶であり、。

30 【0016】請求項4の発明は、前記電池用外装缶を、Mn0.3~1.5wt%を含有し、Cu0.5wt%以下およびMg1.3wt%以下の内1種または2種を含有し、更にCr0.35wt%以下、Zr0.12wt%以下、Ti0.1wt%以下の内1種または2種以上を含有し、残部がA1と不可避免の不純物とからなるA1合金材で成形したことを特徴とする請求項1、2に記載のA1合金製密閉角型二次電池用外装缶である。

40 【0017】また、請求項5の発明は、前記電池用外装缶を、Mg0.2~2.0wt%、Zn0.8~5.0wt%、Cu0.02~0.5wt%を含有し、残部がA1と不可避免の不純物とからなるA1合金材で成形したことを特徴とする請求項1、2に記載のA1合金製密閉角型二次電池用外装缶であり、

50 【0018】請求項6の発明は、前記電池用外装缶を、Mg0.2~2.0wt%、Zn0.8~5.0wt%、Cu0.02~0.5wt%を含有し、Mn0.7wt%以下、Cr0.3wt%以下、Ti0.2wt%以下、Zr0.25wt%以下の内1種または2種以上を含有し、残部がA1と不可避免の不純物とからなるA1合金材で成形したことを特徴とする請求項1、2に記載

のA1合金製密閉角型二次電池用外装缶である。

【0019】更に、請求項7の発明は、前記請求項1～6のいずれかに記載の外装缶を用いたリチウム二次電池である。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、各発明について、詳細に説明する。

(1) 請求項1、2の発明について

前記の課題を解決するための本発明は、以下の構成を備える。なお、理解を容易にするために本発明を、図1を用いて説明する。即ち、密閉角型電池は、角型外装缶に非真円形渦巻電極体4を収納しているが、本発明の角型電池の外装缶は、A1合金材で成形され、長径部21の直線部分の厚み21tを短径部22の直線部分の厚み22tより厚くしている(請求項1)。

【0021】なお、図1は、外装缶の断面形状を示すものであるが、本発明の外装缶は、底面に底を有する底用外装缶で、上面は開放されている。本発明の外装缶は、前記の形状を有し、且つA1合金材で成形されているため、これをリチウム二次電池に用いた場合は、外装缶の材料を最大限削減でき、また電池を軽量化することが可能となり、重量エネルギー効率の高い電池を得ることができる。

【0022】外装缶の上面は、最終的に封口体とレーザー溶接などの手段を用いて密閉される。本発明の外装缶を電池として密閉するためには、最も肉薄となる短径部22の直線部分が、溶接可能な厚みである必要がある。従って、角型電池の外装缶の短径部22の直線部の厚み22tは、レーザー溶接が可能な0.1mm以上が必要であり、又プレス成形が可能な0.2mm以上が必要である。従って、この部分の厚さ22tは、0.2mm以上とした(請求項2)。

【0023】更に、携帯機器は軽量化を図ることが極めて重要であり、また、携帯機器は消費者ニーズとして、1回当たりの充電で長時間作動でき、しかも小型であることが要求されている。携帯機器全体に占める電池の重量比率は無視できない程度に大きい一方、電源として搭載される電池には高いエネルギー効率とともに、実装効率も要求される。具体的には、重量エネルギー密度と体積エネルギー密度を高い水準で両立させる必要がある。従って、本発明の角型電池の外装缶は、軽量で高強度のA1合金材で、前記の形状に成形する。なお、本発明の二次電池用外装缶は、A1合金材で成形されるが、リチウム二次電池の電解液は、前記のごとく、非水電解質であるため、耐食性の点では特に問題ない。

【0024】角型外装缶のたわみ強度は、長辺長さの3乗に比例して低下することから、充電放電に伴う電極板の膨れや電池内圧の上昇による外装缶の変形は、角形外装缶の長径部に発生する。従って、最も変形が生じ易い長径部の直線部分には、変形が発生しないだけのたわみ

強度を有する素材と厚みが必要である。また、電池外形を大きくさせないで電池容量を確保するには、外装缶の厚みをできるだけ薄くして電池内の容積を大きくし、可能な限り多くの活物質を充填する必要がある。本発明における外装缶の短径部の直線部分の厚みは、外装缶が変形しない最低の強度を有する厚みでよく、その時の厚みは、長径部の直線部分の厚みより薄い。短径部の厚みは、レーザー溶接性と成形性の点から0.2mm以上の厚みとする。

10 【0025】(2) 請求項3、4の発明について

本発明は、請求項1、2の発明の電池用外装缶の成形に使用するA1合金材料の好ましい実施態様である。即ち、この発明の外装缶の成形材料の一つは、Mn0.3～1.5wt%を含有し、Cu0.5wt%以下およびMg1.3wt%以下の内1種または2種を含有し、残部がA1と不可避免の不純物とからなるA1合金材であり(請求項3)、その二つは、Mn0.3～1.5wt%を含有し、Cu0.5wt%以下およびMg1.3wt%以下の内1種または2種を含有し、更にCr0.35wt%以下、Zr0.12wt%以下、Ti0.1wt%以下の内1種または2種以上を含有し、残部がA1と不可避免の不純物とからなるA1合金材である(請求項4)。

【0026】以下、これらの合金材に含有する各々の元素の作用について示す。Mnは、延性を大きく損なうことなく強度を高くできるために、成形性を改善できる。上述の添加量に規定した理由は、下限値を下回った場合には、その効果が期待できなくなり、成形時に破断が生じたり、成形できた場合でも長径部の直線部分の板厚の減少率が大きいために、電池内圧の上昇に伴う前述の部分の膨れが大きくなる傾向がある。一方、上限を上回った場合には粗大な化合物が生成し、成形の際に阻害要因となるためである。

【0027】CuおよびMgも、強度の向上に寄与する元素である。しかし、電池外装缶を成形する際には、多段で成形することが一般的であり、この際に各々の元素について上述の添加範囲を上回った場合には、プレス成形の際に加工硬化能が大きくなるために、2段目以降の工程での破断の発生が懸念される。尚、Mgに関しては上限を超える添加量では、外装缶に蓋を密閉する際に行われるレーザー溶接工程において、ボイドが発生する等の現象により溶接性が阻害されるためである。

【0028】Cr、Zr、Tiは、結晶粒径の微細化に寄与する元素である。成形する際に結晶粒径が大きい場合、肌荒れ破断などの不具合を生じる可能性があるため、結晶粒径は細かい方が好ましい。但し、前述の添加範囲を上回った場合には、粗大な化合物が生成し、成形性を阻害するため、添加量を上記の範囲に制御する必要がある。

50 【0029】上述の3000系A1合金材は、角型外装

缶へのプレス成形性に優れるため、低コストの外装缶が得られる。従って、この外装缶を用いた電池の低コスト化につながることになる。

【0030】(3) 請求項5、6の発明について
本発明は、請求項1、2の発明の電池用外装缶の成形に使用するAl合金材料の、別の好ましい実施態様である。即ち、本発明の外装缶の成形材料の一つは、Mg 0.2~2.0wt%、Zn 0.8~5.0wt%、Cu 0.02~0.5wt%を含有し、残部がAlと不可避的不純物とからなるAl合金材であり(請求項5)、その二つは、Mg 0.2~2.0wt%、Zn 0.8~5.0wt%、Cu 0.02~0.5wt%を含有し、Mn 0.7wt%以下、Cr 0.3wt%以下、Ti 0.2wt%以下、Zr 0.25wt%以下の内1種または2種以上を含有し、残部がAlと不可避的不純物とからなるAl合金材である(請求項6)。

【0031】以下、これらの合金材に含有する各々の元素の作用について示す。Mg、ZnおよびCuは、充放電に伴う外装缶の温度の上昇によって金属間化合物を析出し、材料強度と耐圧強度の向上に寄与する元素である。上述の添加量に規定した理由は、下限値を下回った場合にはその効果が期待できなくなり、電池内圧の上昇に伴う長径部の直線部分の膨れが大きくなる傾向がある。一方、上限を上回った場合には、材料の延性が低下し、成形の際に阻害要因となるためである。また、Mgに関しては、前述の上限を上回った場合には、外装缶に蓋を接合する際に行われるレーザー溶接工程において、溶接性が低下するばかりか、成形中の加工硬化能が大きいために、一般的に多段で行われる成形加工において、破断やネッキングなどの不具合を生じることが懸念される。

【0032】Mn、Cr、Ti、Zrは、結晶粒径の微細化に寄与する元素である。成形する際に結晶粒径が大きい場合、肌荒れ破断などの不具合を生じる可能性があるため、結晶粒径は細かい方が好ましい。但し、前述の添加範囲を上回った場合には、粗大な化合物が生成し、成形性を阻害するため、添加量を上記の範囲に制御する必要がある。

【0033】上述の7000系Al合金材は、角型外装缶へのプレス成形性に優れ、且つ強度が高いため、外装缶の肉厚を更に薄肉化することが可能となる。この外装缶を電池に使用した場合、外装缶の薄肉化により、電池内容積が増加し、活物質をより多く充填することができ、電池の高容量化が可能となる。

【0034】(4) 請求項7の発明について
請求項7の発明は、前記請求項1~6のいずれかに記載のAl合金製外装缶を用いたリチウム二次電池である。前記の本発明のAl合金製外装缶を密閉角型リチウム二次電池に用いることで、外装缶のコーナー内側に肉盛りがなく内容積が大きいため、軽量で高容量の電池を、低

コストで製造できる。また、本発明のAl合金製外装缶を用いた密閉角型リチウム二次電池は、外装缶の薄肉化が実現できるため、体積エネルギー効率が高く、且つ、量産性に優れた電池となる。更に、本発明のAl合金製外装缶を用いた密閉角型リチウム二次電池は、膨れ等の変形を防止することができるため、各種の電池特性(例えばサイクル寿命特性等)の向上を可能とする。

【0035】

【実施例】以下、本発明の実施例(本発明例)について、本発明の範囲外の比較例と対比しながら、詳細に説明する。

(実施例1) 本実施例は、請求項1、2に関するものである。外装缶の外形サイズおよび断面積が同一の3種類の外装缶を成形加工して比較した。各々の外装缶の断面形状を図1(本発明形状)、図2(従来形状1)、図3(従来形状2)に示す。外装缶の外形サイズは、いずれも35mm×10mm×40mmで、底の肉厚はいずれも0.8mmであり、各部の設計肉厚は、以下の通りである。

- ・本発明形状：長径部肉厚0.8mm、短径部肉厚0.3mm
- ・従来形状1：長径部肉厚0.7mm、短径部肉厚0.7mm
- ・従来形状2：長径部肉厚0.676mm、短径部肉厚0.676mm

コーナー部内側肉盛り1mm×1mmの三角形状
上記形状において、外装缶の肉厚部の断面積は、いずれも61.04mm²である。また、外装缶の内側の断面積(従って内容積)も同じである。

【0036】この3種の形状について、3000系と7000系のAl合金板を用いて、成形試験と、得られた外装缶の耐圧試験を行った。成形試験は、厚さ0.95mmのAl合金板を使用し、ブランピング、絞りおよびごきを含む7段のプレス成形により行った。成形時の破断の有無および設計板厚に対する板厚減少率について測定した結果を表1に記す。

【0037】成形後の成形品に関しては、成形可否および耐圧試験による膨れの評価を行った。具体的な内容に関しては下記に示す。また、結果を表1に併記する。

成形可否：長径部の直線部分の最大板厚減少率が20%未満の場合には成形可能であると見なして○、破断が発生していなくとも最大板厚減少率が20%以上のものは実用に耐えないと判断して△、破断が発生したものは×とした。

耐圧試験：内圧0.8MPa/cm²を負荷した状態で90℃×24時間保持後、内圧を除荷した状態の室温における長辺に対する外装缶の膨れ率を測定した。尚、膨れ率は、試験前の長径部の直線部分の中心間の距離に対する、試験後の同個所の距離の比で示している。尚、成形可否で△、および×の評価をしたものに関しては、評

価を行っていない。更に、合格レベルとしては2.0% *【0038】

未満とした。

*【表1】

	No	外装缶の形状	長径部直線部分 最大板厚減少率 (%)	成形可否	膨れ率 (%)	備考
本 発 明 例	1	本発明形状 図1	2	○	1.4	請求項 1、2.
	2	本発明形状 図1	9	○	1.5	
比 較 例	3	従来形状1 図2	4	○	3.6	
	4	従来形状2 図3	5	○	2.3	
	5	従来形状1 図2	4	○	2.9	
	6	従来形状2 図3	5	○	2.2	

注) No. 1、3、4 の Al 合金;

Al-0.4wt%Mn-0.1wt%Cu-0.05wt%Cr 合金材

No. 2、5、6 の Al 合金;

Al-3.2wt%Mn-1.1wt%Mg-0.12wt%Cu-0.1wt%Mn-0.12wt%Zr 合金材

【0039】本発明形状の成形品に関しては、長径部の直線部分の板厚の減少率が小さく、且つ、耐圧試験における膨れ率が小さいことがわかる。一方、従来形状1及び従来形状2の成形品は、成形性は良好であるものの膨れ性が劣っていることがわかる。

【0040】〔実施例2〕本実施例は、請求項3、4に関するものである。本発明形状(図1)の外装缶について、3000系の種々の組成のAl合金板を用いて、実施例1と同一のサイズおよび断面積での成形試験を行った。表2に示す組成を有する厚さ0.95mmのAl合

金板を使用し、ブランク、絞りおよびしごきを含む7段のプレス成形により行った。成形時の破断の有無および設計板厚に対する板厚減少率について測定した結果を表3に記す。

【0041】成形後の成形品に関しては、成形可否および耐圧試験による膨れの評価を行った。この結果を表3*

*に併記する。具体的な板厚減少率、成形可否、耐圧試験による膨れの試験及び評価方法は、実施例1と同様である。

【0042】

【表2】

	No	外装缶のAl合金組成 (wt%)							備考
		Mn	Cu	Mg	Cr	Zr	Ti	Al	
本 発 明 例	1	1.1	0.2	-	-	-	-	残	3
	2	0.9	-	0.8	-	-	-	残	3
	3	1.3	0.3	0.2	-	0.10	0.01	残	4
	4	0.5	-	1.1	-	-	0.02	残	4
	5	0.8	-	-	0.28	-	-	残	4
比 較 例	6	0.2	-	-	-	-	-	残	—
	7	1.0	-	1.7	-	-	-	残	—
	8	0.8	0.2	0.2	-	0.18	-	残	—

【0043】

【表3】

	合金 No	外装缶の形状	長径部直線部分 最大板厚減少率 (%)	成形可否	膨れ率 (%)
本 発 明 例	1	本発明形状	4	○	1.6
	2	"	5	○	1.7
	3	"	9	○	1.7
	4	"	12	○	1.8
	5	"	8	○	1.8
比 較 例	6	"	23	△	—
	7	"	破断	×	—
	8	"	破断	×	—

【0044】本発明に係わるA1合金材を使用した成形品に関しては、成形が可能であり、長径部の直線部分の板厚の減少率も小さく、且つ、耐圧試験における膨れ率が小さいことがわかる。一方、本発明の合金組成範囲からはずれるA1合金材を使用した成形品は、板厚の減少率が大きかったり、破断が発生している。

【0045】〔実施例3〕本実施例は、請求項5、6に
関するものである。本発明形状（図1）の外装缶につい
て、7000系の種々の組成のA1合金板を用いて、実
施例1と同一のサイズおよび断面積での成形試験を行っ
た。表4に示す組成を有する厚さ0.95mmのA1合*

* 金板を使用し、プランキング、絞りおよびしごきを含む
7段のプレス成形により行った。成形時の破断の有無お
よび設計板厚に対する板厚減少率について測定した結果
を表5に記す。

【0046】成形後の成形品に関しては 成形可否およ
び耐圧試験による膨れの評価を行った。この結果を表5
に併記する。具体的な板厚減少率、成形可否、耐圧試験
による膨れの試験及び評価方法は、実施例1と同様であ
る。

【0047】

【表4】

	No	外装缶のAl合金組成 (wt%)								備考 関係請求項
		Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Ti	Zr	Al	
本 発 明 例	1	2.9	0.5	0.03	-	-	-	-	残	5
	2	4.7	1.8	0.45	-	-	0.01	0.15	残	6
	3	3.1	0.6	0.16	-	0.2	-	0.14	残	6
	4	0.9	0.3	0.21	-	-	-	0.21	残	6
	5	2.5	0.9	0.31	0.5	0.2	0.09	0.11	残	6
比 較 例	6	2.1	2.8	0.51	-	-	-	-	残	—
	7	0.5	0.5	-	-	-	-	0.11	残	—
	8	2.5	1.4	0.03	1.2	-	-	-	残	—

【0048】

【表5】

	合金 No	外装缶の形状	長径部直線部分 最大板厚減少率 (%)	成形可否	膨れ率 (%)
本 発 明 例	1	本発明形状	9	○	1.5
	2	"	11	○	1.6
	3	"	8	○	1.4
	4	"	8	○	1.5
	5	"	8	○	1.6
比 較 例	6	"	破断	×	—
	7	"	17	○	2.3
	8	"	破断	×	—

【0049】本発明に係わるA1合金材を使用した成形品に関しては、成形が可能であり、長径部の直線部分の板厚の減少率も小さく、且つ、耐圧試験における膨れ率が小さいことがわかる。一方、本発明の合金組成範囲からはずれるA1合金材を使用した成形品は、板厚の減少率と膨れ率が大きかったり、破断が発生している。

【0050】〔実施例4〕本実施例は、請求項7に関するものである。即ち、本発明に係わるA1合金製外装缶を用いたリチウム二次電池である。実施例1と同様の形状（図1、図2、図3に示す形状）で、同様のA1合金材で成形した外装缶を用いて、リチウム二次電池を作製した。

【0051】この試験における密閉角型電池に収納されている非真円形渦巻電極体は、正極板と負極板とをセパレータを介して積層して、長方形の断面形状を有する角型外装缶に効率よく収納されるように、非真円形に渦巻状に巻回したものである。正極板は、芯体がA1からな

っており、層状構造を有するコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）を活物質とし、導電剤としてアセチレンブラックおよび結着剤としてフッ素樹脂ディスパージョンを用いて作製した。

【0052】正極板は、A1合金製の角型外装缶と電気的に接続しており、角型外装缶が正極となる。負極板は、難黒鉛性カーボンを負極活物質とし、結着剤としてフッ素樹脂ディスパージョンを用いて負極合剤とし、Cu製の芯体に塗布して得た。セパレータは、ポリエチレン製の微孔性薄膜を用いた。

【0053】密閉角型電池は、前記の有底角型外装缶に、非真円形渦巻電極体を収納し、 LiPF_6 を溶質とし、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートからなる溶媒に溶かした非水電解液を注液した後、外装缶開口部に安全弁装置を有する封口体をYAGレーザーでスポット溶接して、作製した。

【0054】電池特性は、0.5C定電流にて、電池電

40

50

圧が4.2Vに達するまで充電し、0.5C定電流で電池電圧が2.75Vに達するまで放電するというサイクルを繰り返し、初期の放電容量の80%まで容量が維持できた回数をサイクル寿命特性として評価し、これらの*

*試験結果を表6に記した。

【0055】

【表6】

	No	外装缶の形状	電池のサイクル 寿命特性 (回数)	備考
本 発 明 例	1	本発明形状 図1	600	請求項 7
	2	本発明形状 図1	570	
比 較 例	3	従来形状1 図2	155	
	4	従来形状2 図3	430	
	5	従来形状1 図2	340	
	6	従来形状2 図3	450	

注) No.1、3、4のAl合金;

Al-0.4wt%Mn-0.1wt%Cu-0.05wt%Cr合金材

No.2、5、6のAl合金;

Al-3.2wt%Zn-1.1wt%Mg-0.12wt%Cu-0.1wt%Mn-0.12wt%Zr

合金材

【0056】表6から明らかなごとく、本発明形状の外装缶を用いたリチウム二次電池（本発明例、No.1、

2）は、電池のサイクル寿命特性に優れていることがわかる。これに対して、従来形状の外装缶を用いたリチウ

ム二次電池（比較例、No. 3～6）は、電池のサイクル寿命特性の点で劣ることがわかる。

【0057】

【発明の効果】本発明の密閉角型リチウム二次電池用外装缶は、Al合金製であり、外装缶の長径部の直線部分の厚みを短径部の直線部分の厚みより厚くしている。従って、少ない外装缶の材料で最大限のたわみ強度を発揮し、しかも、外装缶と非真円形渦巻電極との隙間に生じる空隙に、電解液を滞留させる空間を確保している。電池内に電解液が滞留できる空隙が確保できると、注液工程が簡単になり、量産性に優れる。また、外装缶を所定の組成のAl合金材で成形することにより、本発明の外装缶を密閉角型リチウム二次電池に用いることで、リチウム二次電池の軽量化と高容量化を実現、長寿命の電池を得ることができる。

*

* 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる電池の外装缶の断面図（本発明形状）

【図2】従来の電池の外装缶の断面図（従来形状1）

【図3】従来の電池の他の外装缶の断面図（従来形状2）

【符号の説明】

1、21：長径部

2、22：短径部

10 3：コーナー部内側

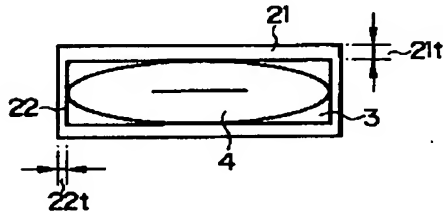
1t、21t：長径部の肉厚

2t、22t：短径部の肉厚

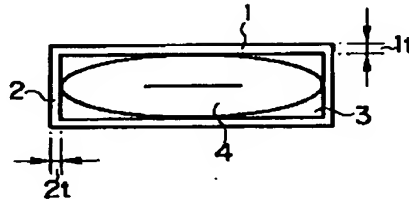
3T：コーナー部内側の肉盛部

4：渦巻電極体

【図1】



【図2】



【図3】

